

# 中华人民共和国国家知识产权局

100037

北京市阜成门外大街2号万通新世界广场8层  
中国国际贸易促进委员会专利商标事务所  
宁家成

发文日

C060636

申请号: 2004800318911



申请人: 株式会社日本触媒

发明名称: 粒状吸水树脂组合物及其生产方法

## 第一次审查意见通知书

(进入国家阶段的 PCT 申请)

1. ☒ 应申请人提出的实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 国家知识产权局对上述发明专利申请进行实质审查。

☐ 根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局专利局决定自行对上述发明专利申请进行审查。

2. ☒ 申请人要求以在:

JP 专利局的申请日 2003 年 11 月 07 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,  
专利局的申请日 年 月 日为优先权日。

3. ☐ 申请人于 年 月 日和 年 月 日以及 年 月 日提交了修改文件。  
经审查, 申请人于 年 月 日提交的 不符合专利法实施细则第 51 条第 1 款的规定。

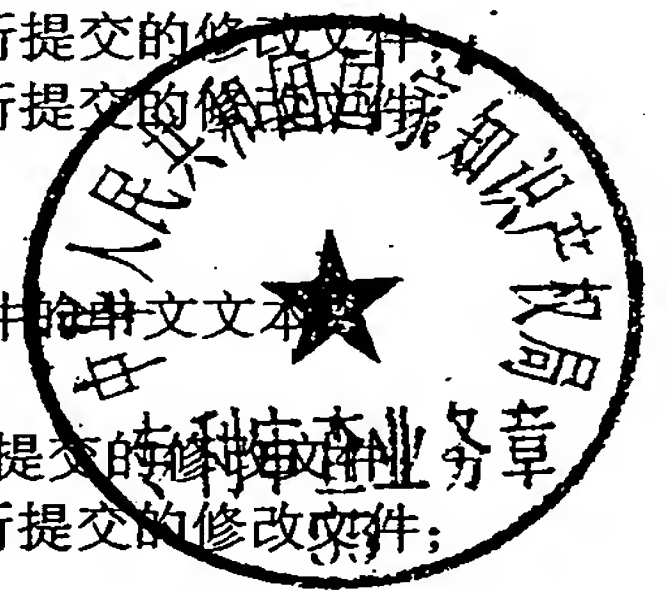
☐ 审查是针对原始提交的国际申请的中文译文进行的。

☒ 审查是针对下述申请文件进行的:

☒ 说明书 第 1—45 页, 按照进入中国国家阶段时提交的国际申请文件的中文文本;  
第 页, 按照专利性国际初步报告附件的中文文本;  
第 页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件;  
第 页, 按照依据专利法实施细则第 51 条第 1 款规定所提交的修改文件;  
第 页, 按照 年 月 日所提交的修改文件。

☐ 权利要求 第 项, 按照进入中国国家阶段时提交的国际申请文件的中文文本;  
第 项, 按照依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文文本;  
第 项, 按照专利性国际初步报告附件的中文文本;  
第 1—22 项, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件;  
第 项, 按照依据专利法实施细则第 51 条第 1 款规定所提交的修改文件;  
第 项, 按照 年 月 日所提交的修改文件。

☐ 附图 第 1—3 页, 按照进入中国国家阶段时提交的国际申请文件的中文文本;  
第 页, 按照专利性国际初步报告附件的中文文本;  
第 页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件;  
第 页, 按照依据专利法实施细则第 51 条第 1 款规定所提交的修改文件;  
第 页, 按照 年 月 日所提交的修改文件。



21302  
2006.7



回函请寄: 100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局专利局受理处收  
(注: 凡寄给审查员个人的信函不具有法律效力)



☐

☒ 本通知书引用下述对比文件(其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号

文件号或名称

公开日期(或抵触申请的申请日)

1

CN1342174A

2002. 3. 27

5. 审查的结论性意见:

☐ 关于说明书:

☐ 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。

☐ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。

☐ 说明书不符合专利法第 33 条的规定。

☐ 说明书的撰写不符合专利法实施细则第 18 条的规定。

☒ 关于权利要求书:

☒ 权利要求 1 - 22 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

☐ 权利要求 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

☐ 权利要求 不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。

☐ 权利要求 属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。

☐ 权利要求 不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。

☐ 权利要求 不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。

☐ 权利要求 不符合专利法第 33 条的规定。

☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 2 条第 1 款的规定。

☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 13 条第 1 款的规定。

☒ 权利要求 1, 3 - 5, 18, 21 不符合专利法实施细则第 20 条的规定。

☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 21 条的规定。

☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 22 条的规定。

☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 23 条的规定。

☐ 分案的申请不符合专利法实施细则第 43 条第 1 款的规定。

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

6. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

☐ 申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。

☐ 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。

☒ 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。

7. 申请人应注意下述事项:

(1) 根据专利法第 37 条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的肆个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。

(2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。

(3) 申请人的意见陈述书和 / 或修改文本应邮寄或递交国家知识产权局专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。

(4) 未经预约, 申请人和 / 或代理人不得前来国家知识产权局专利局与审查员举行会晤。

8. 本通知书正文部分共有 3 页, 并附有下列附件:

☒ 引用的对比文件的复印件共 1 份 18 页。

☐

审查员: 赵昌盛(8814)

2007 年 9 月 18 日



审查部门

化学发明审查部

21302  
2006. 7



回函请寄: 100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局专利局受理处收  
(注: 凡寄给审查员个人的信函不具有法律效力)



## 第一次审查意见通知书正文

申请号：2004800318911

本申请涉及一种粒状吸水树脂组合物及其生产方法，根据审查员对申请文件的理解，提出如下审查意见。

本申请有以下几个独立权利要求，分别为权利要求1、2、4、5和18，由于其相互之间缺乏相同或相应的特定技术特征，因此上述独立权利要求之间缺乏单一性，不符合专利法第三十一条的规定。本着节约程序的原则，对上述独立权利要求的实质性问题均作了评述。

一，权利要求1要求保护一种粒状吸水树脂组合物，对比文件1（CN1342174A）公开了一种吸收含水液体和血液的粉末状交联聚合物，其中吸水性树脂是聚合的含酸基团的不饱和单体，还含有可选季戊四醇等多元醇，且聚合物的粒径优选为150—850  $\mu\text{m}$ （权利要求1、17）。由此可见，对比文件1公开了权利要求1的全部技术特征，两者的技术方案相同，且对比文件1所公开的技术方案与该权利要求所要求保护的技术方案属于相同的技术领域，并能产生相同的技术效果，因此权利要求1所要求保护的技术方案不具备新颖性，不符合专利法第二十二条第二款的规定。

二，权利要求2、3不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性，理由如下：

对比文件1在公开了权利要求1的全部技术特征的基础上，还进一步包括硫酸铝钾、硫酸铝钠等多价金属盐（是权利要求2的三—或更多官能的聚阳离子的下位概念），因此，权利要求2的全部技术特征已被对比文件1公开，不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性。

权利要求3对权利要求2的进一步限定已被对比文件1（权利要求17）公开，所述聚合物的粒径在150—850  $\mu\text{m}$ 之间。

三，权利要求4与对比文件1相比，有下述参数限定：

液体分布速率（LDV）（ $\text{mm/s}$ ） $>-0.186 \times \text{无负荷时的吸水能力（CRC）（g/g）} + 5.75$   
其中LDV $>0.10$ （ $\text{mm/s}$ ）

但是对比文件1中的吸水性聚合物与本申请的吸水树脂组成相同，制备方法相似，且具有相似的其他性质，由此可见，本领域技术人员无法根据上述参数将权利要求4要求保护的产品与对比文件1的产品区分开来，可推定要求保护的产品与对比文件1的产品相同。因此，权利要求4不具有新颖性，不符合专利法第二十二条第二款的规定。除



非申请人能够根据申请文件或现有技术证明权利要求4中包含参数特征的产品与对比文件1的产品在结构和/或组成上不同。

同理，权利要求5中的参数限定同样没有给要求保护的产品带来结构和/或组成上的不同，无法将其与对比文件1的产品区分开来，权利要求5仍然不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性。

四，权利要求6—17均不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性，理由如下：

权利要求6的进一步限定已被对比文件1公开，所述吸水聚合物表面上可以含有季戊四醇等多元醇。

权利要求7的进一步限定是参数限定，参照对权利要求4和5的评述，所述参数没有隐含要求保护的产品与对比文件1的产品有结构和/或组成上的不同，因此本领域技术人员根据所述参数无法将要求保护的产品与对比文件1的产品区别开来。

权利要求8的进一步限定已被对比文件1（权利要求1）公开，所述多元醇相对于聚合物产物计为0.01—5wt%，该数值范围落入了权利要求8要求保护的数值范围之内。

权利要求9的进一步限定已被对比文件1（说明书第5页第1行）公开，所述多元醇可以是糖醇。

权利要求10的进一步限定为参数限定，所述吸水树脂组合物在无负荷下的吸水能力CRC不小于20g/g，而对比文件1实施例公开的吸水聚合物在负荷下的吸水能力AAP均大于20g/g，根据本领域技术人员的公知常识，吸水性树脂在无负荷下的吸水能力CRC一定大于在负荷下的吸水能力AAP，因此从对比文件1中能直接的、毫无疑义确定CRC不小于20g/g这一技术特征。

权利要求11的进一步限定已被对比文件1实施例公开，所述吸水聚合物在负荷下的吸水能力AAP不小于20g/g。

权利要求12的进一步限定也已被对比文件1实施例公开，所述吸水聚合物的盐水流传导率SFC均大于10。

同对权利要求7的评述，权利要求13—16的参数限定同样没有隐含要求保护的产品与对比文件1的产品有结构和/或组成上的不同，因此本领域技术人员不能将其与对比文件1的产品区分开来。

权利要求17的进一步限定已被对比文件1权利要求1公开，所述吸水聚合物可用多元醇进行表面交联。

五，权利要求18为生产粒状吸水树脂组合物的方法权利要求，其全部技术特征已被对比文件1（权利要求15）公开，两者的技术方案相同，且对比文件1所公开的技术



方案与该权利要求所要求保护的技术方案属于相同的技术领域，并能产生相同的技术效果。

参照对权利要求9和16的评述，权利要求19、20同样不具有新颖性。

对比文件1公开的制备方法中，有热处理的步骤，而且依据本领域技术人员的公知常识，吸水聚合物中的多元醇不可能完全反应，因此有理由怀疑相似的热处理步骤能够产生相同的效果，权利要求21的进一步限定同样不具有新颖性。

权利要求22的进一步限定已被对比文件1公开，所述不同于四一或更多官能的多元春B的表面交联剂为多价金属。

因此，权利要求18—22的技术方案仍然不具有专利法第二十二条第二款规定的新颖性。

六，权利要求1、3—5以及18中将“但不包括850  $\mu\text{m}$ ”放置在了括号内；权利要求4将“LDV. 0.10 (mm/s)”放置在了括号内，上述括号是不被允许的，造成权利要求保护范围不清楚。

权利要求21保持未反应的多元醇含量的限定10—90%没有指明单位，造成权利要求不清楚。

上述权利要求均不符合专利法实施细则第二十条第一款的规定。

基于上述理由，本申请的独立权利要求以及从属权利要求都不具备新颖性，同时说明书中也没有记载其他任何可以授予专利权的实质性内容，因而即使申请人对权利要求进行重新组合和 / 或根据说明书记载的内容作进一步的限定，本申请也不具备被授予专利权的前景。如果申请人不能在本通知书规定的答复期限内提出表明本申请具有新颖性和创造性的充分理由，本申请将被驳回。

审查员：赵昌盛

代码：8814



[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 8/00

A61L 15/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00804606.9

[43] 公开日 2002 年 3 月 27 日

[11] 公开号 CN 1342174A

[22] 申请日 2000.2.26 [21] 申请号 00804606.9

[30] 优先权

[32]1999.3.5 [33]DE [31]19909838.7

[86] 国际申请 PCT/EP00/01608 2000.2.26

[87] 国际公布 WO00/53644 德 2000.9.14

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.4

[71] 申请人 施托克豪森公司

地址 德国克雷菲尔德

[72] 发明人 R·梅滕斯

J·哈伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

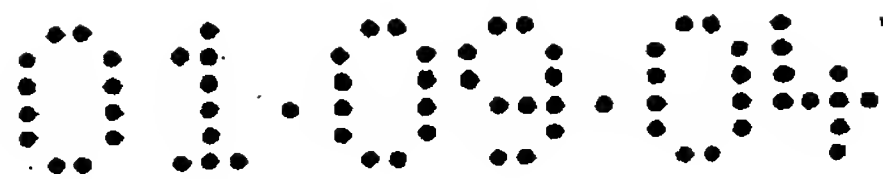
[54] 发明名称 吸收含水液体和血液的粉末状交联聚合物及其制造方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及具有吸收性的交联聚合产物,其以部分中和的带有酸基团的单烯属不饱和单体为基础,具有改进的性能,特别是其在溶胀状态时的传输液体的能力,并且其随后在 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 下采用下述组合在其表面进行交联,所述组合由用作后交联剂化合物的多元醇和以水溶液形式提供的阳离子组成。

ISSN 1008-4274





## 权 利 要 求 书

1. 一种表面二次交联的粉末状聚合物产物，其吸收水、含水的流体或浆液状流体以及血液，其由以下组分组成：

5 a) 55~99.9wt%聚合的烯属不饱和单体，其含酸基团并被中和到至少 25mol%；

b) 0~40wt%聚合的烯属不饱和单体，其可与 a) 共聚；

c) 0.1~5.0wt%一种或多种聚合的交联剂；

d) 0~30wt%水溶性聚合物；

10 a)~d)的重量百分数之和为 100wt%，其特征在于聚合物产物使用以下组分进行处理：

e)相对于聚合物产物计 0.01~5wt%的至少一种多元醇，作为表面二次交联剂，其形式为水溶液；和

f)相对于聚合物产物计 0.001~1.0wt%的阳离子，其形式为水溶液；

15 并将其加热至二次交联温度 150~300℃。

2. 按照权利要求 1 的聚合物产物，其特征在于：组分 e)的用量为 0.1~2.5wt%，优选 0.5~1.5wt%；组分 f)的用量为 0.005~0.5wt%，优选 0.01~0.2wt%。

20 3. 按照权利要求 1 或 2 的聚合物产物，其特征在于：将水单独作为组分 e)和 f)的溶剂使用。

4. 按照权利要求 1~3 的聚合物产物，其特征在于：组分 e)和 f)一起在水溶液中使用。

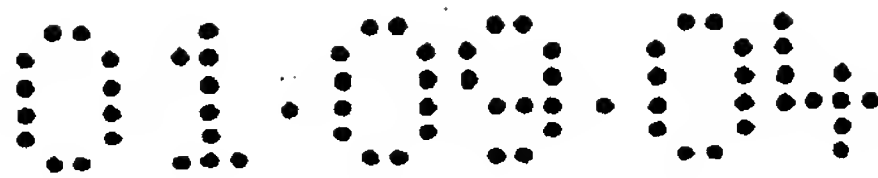
25 5. 按照权利要求 1~4 的聚合物产物，其特征在于：在单独加入或一起加入的水溶液中水的总量相对于聚合物产物为 0.5~10wt%，优选 0.75~5wt%，更优选 1.0~4wt%。

6. 按照权利要求 1~5 的聚合物产物，其特征在于：将碱金属或碱土金属、锌、铁、铝、钛或其它过渡金属的阳离子，或者两种不同阳离子的复盐，或者盐的混合物，优选铝盐，用作组分 f)。

30 7. 按照权利要求 1~6 的聚合物产物，其特征在于：将 C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>亚烷基二醇、C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>亚烷基三醇、高官能度羟基化合物和/或二-和多亚烷基二醇用作多元醇。

8. 按照权利要求 1~7 的聚合物产物，其特征在于：二次交联温度





为 $>150^{\circ}\text{C}$ 至 $250^{\circ}\text{C}$ ，优选 $180^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ 。

9. 按照权利要求 1~8 的聚合物产物，其特征在于：单体单元 a) 的至少 50%，优选至少 75% 的酸基团是羧基基团。

5 10. 按照权利要求 1~9 的聚合物产物，其特征在于：单体单元 a) 衍生自丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

11. 按照权利要求 1~10 的聚合物产物，其特征在于：将淀粉和/或聚乙烯醇或其衍生物用作组分 d)。

12. 按照权利要求 1~11 的聚合物产物，其特征在于：在聚合物产物的渗透性 SFC 高达  $70 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$  下，其保留值 TB 为至少 27g/g。

10 13. 按照权利要求 1~12 的聚合物产物，其特征在于：在聚合物产物的渗透性 SFC 为  $>70 \times 10^{-7}$  至  $150 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$  下，其保留值 TB 为至少 25g/g。

14. 按照权利要求 12 或 13 的聚合物产物，其特征在于：聚合物产物在压力下的吸液性  $\text{AAP}_{0.7}$  为至少 18g/g。

15 15. 一种制造权利要求 1~14 的吸收性聚合物产物的方法，其特征在于：由下述组分：

a) 55~99.9wt% 烯属不饱和单体，其含酸基团并被中和到至少 25mol%，

b) 0~40wt% 烯属不饱和单体，其可与 a) 共聚，

20 c) 0.1~5.0wt% 一种或多种交联剂化合物，

d) 0~30wt% 水溶性聚合物，

组分 a)~d) 之和为 100wt%，组成的混合物进行自由基聚合，任选粉碎、干燥、研磨、过筛，并且聚合物粉末采用下述组分进行处理：

25 e) 相对于聚合物产物计 0.01~5wt% 的至少一种多元醇作为表面二次交联剂，其形式为水溶液，和

f) 相对于聚合物产物计 0.001~1.0wt% 的阳离子，其形式为水溶液，

其中，合并使用或分开使用的组分 e) 和 f) 的水溶液与聚合物粉末进行剧烈混合，随后加热至  $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$  进行聚合物粉末的热二次交联。

30 16. 按照权利要求 15 的方法，其特征在于：所使用的聚合物粉末的湿含量为 0.5~25wt%，优选为 1~10wt%，更优选为 1~8wt%。

17. 按照权利要求 15 或 16 的方法，其特征在于：所使用的聚合物



粉末的粒度为 $<3000\mu\text{m}$ , 优选  $20\sim 2000\mu\text{m}$ , 更优选  $150\sim 850\mu\text{m}$ .

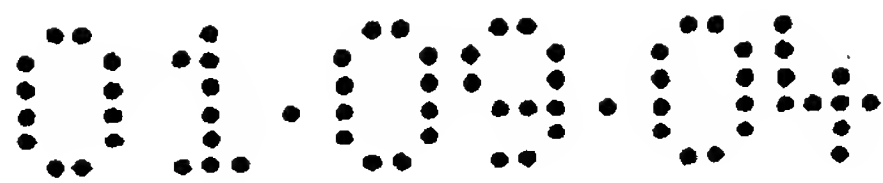
18. 按照权利要求 15~17 的方法, 其特征在于: 将组分 e) 和 f) 的水溶液在使用前加热至  $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ , 优选  $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ .

19. 按照权利要求 15~18 的方法, 其特征在于: 实施加热至  $>150^{\circ}\text{C}$  到  $250^{\circ}\text{C}$ , 优选  $160\sim 210^{\circ}\text{C}$ .

20. 将权利要求 1~15 的聚合物产物作为水或含水液体吸收剂的应用, 优选用于吸收体液的结构中、泡沫和非泡沫片材中、包装材料中、植物培育结构中, 用作土壤改良剂或活性物质的载体.

21. 将权利要求 1~15 的聚合物产物作为在吸收衬垫层中仅有的吸收剂的主要部分的应用.





## 说明书

### 吸收含水液体和血液的粉末状交联聚合物及其制造方法和应用

5 本发明涉及粉末状交联聚合物（超吸收剂），其吸收水、含水液体和血液，具有改善的性能，特别具有改善的保留性、改善的在压力下的保液能力和改善的传输液体的能力；还涉及其制造及其作为吸收剂在卫生制品和工业领域中的应用。

10 超吸收剂是不溶于水的交联聚合物，其能够吸收大量的诸如尿或血的含水液体和体液，同时溶胀并形成水凝胶，并在特定压力下保持它们。因为具有这些特性，这些聚合物主要应用于组合卫生制品，如婴儿尿布、失禁用品或衬垫。

大体上说，现有市售超吸收剂是交联聚丙烯酸或交联淀粉/丙烯酸接枝聚合物，其中羧基基团部分地被氢氧化钠或氢氧化钾溶液中和。

15 出于审美的理由和环保方面的要求，一种与日俱增的趋势是，所设计的诸如婴儿尿布、失禁用品和衬垫等卫生用品愈来愈小且愈来愈薄。为了保证卫生制品具有恒定的保留能力，上述要求只有通过减少大体积绒毛的百分数来实现。结果，超吸收剂必须还承担输送和分布液体的任务，这种功能概括称为渗透性能。

20 把超吸收性材料的渗透性理解为，输送所加入的液体并在其溶胀状态以三维方式分布它们的能力。在溶胀的超吸收剂凝胶中，该过程经凝胶粒子之间的间隙借助毛细管传输来进行。液体经溶胀的超吸收剂粒子的实际传输遵守扩散定律，是一种极其缓慢的过程，在卫生用品的使用条件下，其不起任何分布液体的作用。在因凝胶缺少稳定性而不能实现毛细管传输的超吸收剂材料中，粒子彼此间的分离由将这些材料嵌进纤维基质中来保证，如此避免发生凝胶结块现象。在新一代尿布结构中，吸收层仅仅有少量纤维材料来支持液体的传输，或者完全没有纤维材料。所以，其中所用的超吸收剂必须在其溶胀状态具有足够高的稳定性，如此溶胀的凝胶仍然具有足够数量的毛细管空间，通过它能够进行液体传输。

25

30

一方面，为了获得具有高凝胶强度的超吸收剂材料，应当增加聚合物交联度，这样不可避免地会导致溶胀能力下降以及保留性能降



低。如专利说明书 DE 196 46 484 所述，各种交联剂和共聚单体的最佳组合的确能够改善渗透性能，但是其水平不能达到在尿布结构中可以引入任选仅由超吸收剂组成的层。

5 另外，可以使用聚合物粒子的表面二次交联的方法。在所谓的二次交联期间，在超吸收剂粒子表面上聚合物分子的羧基基团与各种二次交联剂进行反应，该二次交联剂应能够与在表面附近的至少两个羧基进行反应。除了增加凝胶强度之外，还特别高地改善在压力下的吸收液体的能力，其原因在于：这种众所周知的凝胶结块现象受到抑制，在结块处稍溶胀的聚合物粒子彼此粘结，因此妨碍进一步吸收液体。

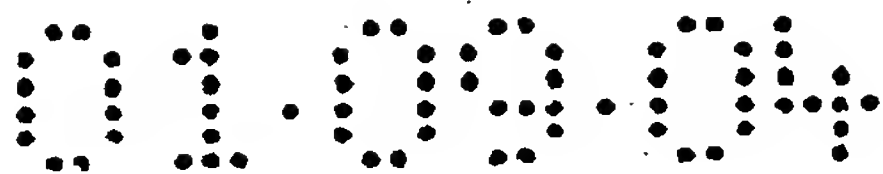
10 已经熟知液体吸收树脂的表面处理技术。为了改善分散能力，在 US 4, 043, 952 中提出，采用多价金属阳离子，使表面附近的羧基基团发生离子络合。这种处理采用分散在任选含有水的有机溶剂（醇和其它有机溶剂）中的多价金属盐来进行。

15 在 DE-A-40 20 780 中叙述了采用活性表面交联的化合物（碳酸亚烷基酯）对超吸收剂聚合物进行二次处理，以增加在压力下的液体吸收能力。

20 EP 0, 233, 067 叙述了在表面进行了交联的吸水树脂，它是通过使超吸收性聚合物粉末与铝化合物进行反应来制得的。使用水和二醇的混合物作为处理溶液，这意指使用低级醇作溶剂已成为不必要的。优选，将 100 份交联剂溶液施加到 100 ~ 300 份吸收剂中。根据实施例，与铝组分的反应在室温下进行。加入水反应介质中的二醇（例如：聚乙二醇 400 和 2000，1, 3-丁二醇或 1, 5-戊二醇）用于防止在用如此大量的在其中使用的含水处理溶液进行处理期间发生超吸收剂的聚集。在随后的干燥操作中，于 100℃ 下除去溶剂。如此处理的聚合物的性能水平尚不充分，没有实现在压力下吸收能力的改善。另外，使用大量处理溶液进行处理，在现代连续操作工艺中在经济上是不可行的。

30 WO 96/05234 叙述了一种制造超吸收性聚合物的方法，按照该方法，在含有至少 10wt% 水的吸收剂粒子表面上形成了交联层。这是通过使活性亲水聚合物或活性有机金属化合物与至少双官能的交联剂在 100℃ 以下进行反应来实现的。据说聚合物产物具有吸收性、凝胶强度和渗透能力的良好平衡关系，测定值按照极劣等判断标准进行测定。





这样，例如，吸收性和渗透能力在无任何压力负荷下进行测定。这种熟知方法的一个缺点是使用溶剂和在毒性方面危险的交联剂如被提到为优选的聚亚胺、烷氧基化的硅酮或钛化合物，以及环氧化物。

5 WO 95/22356 和 WO 97/12575 实现了渗透性和液体传输性能的改善，其方法包括对市售超吸收剂产品在有机溶剂中采用氨基聚合物进行适当的处理。除了使用毒性方面危险的聚胺和聚亚胺之外，其中所述方法的严重缺点是，在处理聚合物中要求使用大量的有机溶剂。因安全方面的原因以及与其相关的费用方面的原因，排除了其进行工业生产的  
10 可能性。除了这些处理剂具有毒性危险之外，还必须考虑到在进行二次交联的高温下它们具有分解趋势，尤其能够发现吸收剂粒子变黄。

上述技术状况没有提供，在该二次交联步骤中，在保持高保留能力和在压力下的吸收液体能力的同时，还能惊人地增加渗透性能的任何启示。

15 所以，本发明的目的在于，提供具有如下所述性能组合的超吸收聚合物，即不仅有在压力下的高吸收性，而且还有高保留能力和良好渗透性相结合的这种通常相矛盾的性能，也就是说组合性能的水平为，除了保留值为至少  $\geq 25\text{g/g}$  以外，SFC 值为至少  $30 \times 10^{-7}$ ，优选至少  $50 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 。尤其，其目的是提供特别适用于具有很高百分率的超吸收剂的很薄的尿布结构中的超吸收聚合物。在这种情况下，尤  
20 其需要保留值为  $\geq 25\text{g/g}$ 、渗透性值为  $\text{SFC} > 70 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$  的聚合物。

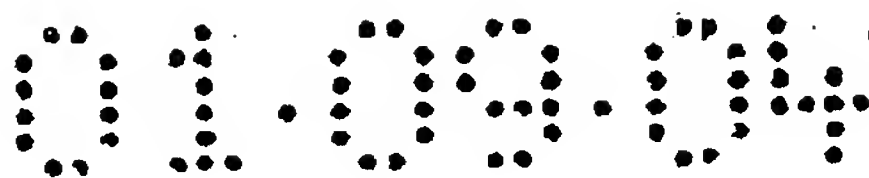
本发明的另一个目的是，发现制造这种超吸收性聚合物方法，该方法应当是简易的，在经济上和安全方面是可行的，并且产品质量恒定，尤其是，其中使用少量溶剂，并且尽可能避免使用有机溶剂。另  
25 外，该方法应当在不使用毒性方面危险的物质的条件下是可行的。

本发明的目的可通过提供一种在表面上经过二次交联的粉末状聚合物产物来实现，该产物吸收水、含水的或浆液状的流体以及血液，其由下述组分组成：

a) 55 ~ 99.9wt%，优选 70 ~ 90wt% 聚合的烯属不饱和单体、其含有  
30 酸基基团，且被中和至少 25mol%；

b) 0 ~ 40wt%，优选 0 ~ 20wt% 聚合的烯属不饱和单体，其可与 a) 共聚；





c) 0.1 ~ 5.0wt%, 优选 0.1 ~ 3wt% 一种或多种聚合的交联剂;

d) 0 ~ 30wt%, 优选 0 ~ 5wt% 水溶性聚合物;

a) ~ d) 的重量百分数之和总是 100wt%;

其特征在于, 该聚合物产物涂布了:

5 e) 0.01 ~ 5wt% (相对于聚合物产物计) 至少一种多元醇作为表面二次交联剂, 其形式为水溶液; 和

f) 0.001 ~ 1.0wt% (相对于聚合物产物计) 阳离子, 其形式为水溶液,

并且将其加热至 150 ~ 300℃ 的二次交联温度。

10 令人惊异的是, 通过下述方法制得了具有显著改善的渗透性能和高保留性的超吸收剂树脂, 即, 采用多元醇水溶液涂布粒状吸收剂树脂, 在盐组分的阳离子存在下在 150 ~ 300℃ 下进行加热的条件下, 该多元醇与表面附近的分子基团, 优选与羧基基团, 进行反应。

15 完全意想不到的的是, 本发明的二次交联剂组分组合的水溶液提供了所需要的结果, 即, 超吸收剂树脂即使在压力下也有高保留性, 同时还具有优良的渗透性。依次单独使用有机二次交联剂的水溶液和盐的水溶液, 每种情况均进行加热, 没有得到可比的良好产品特性。

20 仅用多元醇以水溶液的形式作为有机二次交联剂制得了具有高保留性、高凝胶强度和在压力下的高吸收能力的产品。但是, 溶胀状态下渗透性的显著增加, 仅能通过聚合期间聚合物的相应高的交联水平、或者通过更充分的二次交联 (二次交联剂的量增加, 或者更剧烈的条件) 得以实现, 而保留能力会有相应的损失。

25 同样, 仅采用高正电荷密度阳离子进行二次交联不能得具有所需性能组合的聚合物产品。尤其不能得到满意的在压力下液体吸收值和良好渗透性能。因此, 采用多价阳离子处理超吸收剂聚合物仅仅能够增加液体吸收速度, 而不能实现在溶胀状态下的压力稳定性乃至液体传输性的改善。

按照本发明, 将与聚合物产物的表面 COOH 基团进行反应的多元醇用作有机二次交联剂组分 e)。

30 优选将脂族多羟基化合物用作多元醇, 例如 C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> 亚烷基二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二失水山梨糖醇, C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> 亚烷基三醇如甘油、三羟甲基丙烷, 高官能羟基



化合物如季戊四醇和糖醇如山梨糖醇, 以及二和多亚烷基二醇如二甘醇、二丙甘醇、三甘醇、四甘醇、四丙甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、基于两种或多种不同单体单元的聚二醇如环氧乙烷和环氧丙烷单元构成的聚二醇。有机二次交联剂组分或其混合物的用量相对于待交联聚合物产物为 0.01~5wt%, 优选 0.1~2.5wt%, 更优选为 0.5~1.5wt%。

按照本发明, 优选盐的水溶液用作组分 f), 以便使表面附近的羧酸根基团交联, 盐的阴离子是氯、溴、硫酸根、碳酸根、硝酸根、磷酸根或有机阴离子如醋酸根和乳酸根。优选阳离子衍生自单价或多价阳离子, 单价者优选衍生自碱金属如钾、钠、锂, 优选锂。按照本发明使用的二价阳离子衍生自锌、铍、碱土金属如镁、钙、锶, 优选镁。按照本发明可以使用的多价阳离子的其它例子是铝、铁、铬、锰、钛、锆和其它过渡金属的阳离子, 以及这些阳离子的复盐, 或者上述盐的混合物。优选使用铝盐、矾类和其各种水合物, 如  $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18\text{H}_2\text{O}$ 。特别优选使用  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和其水合物。相对于阳离子进行计算, 盐组分用量相对于聚合物产物为 0.001~1.0wt%, 优选 0.005~0.5wt%, 更优选 0.01~0.2wt%。

待表面交联的吸水聚合物产物由 a) 55~99.9wt% 含酸基团的单不饱和单体进行聚合来制得, 其中优选含羧基基团的单体, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸或者这些单体的混合物。优选至少 50%, 更优选至少 75% 酸基团是羧基基团。酸基团被中和至少 25mol%, 即其作为钠、钾或铵盐存在。优选中和度至少 50mol%。特别优选的聚合物产物是在交联剂的存在下使丙烯酸或甲基丙烯酸进行聚合制得的, 其羧基基团被中和 50~80mol%。

在制造吸收性聚合物产物时, 可以使用 0~40wt% 可与 a) 共聚的烯属不饱和单体, 如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基烷基酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、或氯化丙烯酰胺基丙基三甲铵, 作为其它单体 b)。该单体超过 40wt% 会使聚合物产物溶胀性能恶化。

带有至少两个烯属不饱和双键或一个烯属不饱和双键和一个可与单体 a) 的酸基团反应的官能基团或多个可与酸基团反应的官能基团



的所有那些化合物可以用作在 a) 和 b) 聚合过程中存在的交联组分 c)。作为例子可以提及：脂族酰胺，例如亚甲基双丙烯酰胺或亚甲基双甲基丙烯酰胺、或亚乙基双丙烯酰胺；还有，多元醇或烷氧基化多元醇与烯属不饱和酸的脂族酯，例如丁二醇或乙二醇、聚乙二醇、三羟甲基丙烷的二（甲基）丙烯酸酯或三（甲基）丙烯酸酯，优选 1~30mol 氧化烯进行了烷氧基化（优选乙氧基化）的三羟甲基丙烷的二和三丙烯酸酯，甘油和季戊四醇的以及优选 1~30mol 环氧乙烷进行了乙氧基化的甘油和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；还有，烯丙基化合物，例如（甲基）丙烯酸烯丙酯、烷氧基化的（甲基）丙烯酸烯丙酯（优选与 1~30mol 环氧乙烷进行了反应）、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、马来酸二烯丙酯、多烯丙基酯、四烯丙基环氧乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基亚乙基二胺、磷酸或亚磷酸的烯丙酯；还有，可交联的单体，例如不饱和酰胺如甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺的 N-羟甲基化合物和自其衍生的醚。上述交联剂的混合物也可以应用。交联共聚单体相对于单体总量的百比数为 0.1~5wt%，优选 0.01~3.0wt%。

在按照本发明的吸收性聚合物产物中，可以包括 0~30wt% 水溶性聚合物产物作为水溶性聚合物 d)，例如部分或完全皂化的聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉或淀粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯酸，优选经聚合反应引入。这些聚合物的分子量没有严格要求，只要其是可溶于水的。优选的水溶性聚合物是淀粉和聚乙烯醇。这些水溶性聚合物在本发明的吸收性聚合物产物中的优选含量为约 1~5wt%，更优选为 0~5wt%，相对于 a)~d) 组分总量计。水溶性聚合物，优选合成者如聚乙烯醇，也可以作为待聚合单体的接枝基底。

惯用引发剂如偶氮化合物或过氧化物、氧化还原体系或 UV 引发剂（敏化剂），被用来引发自由基聚合。

优选，本发明聚合物产物按照两种方法进行制造：

按照第一种方法，将部分中和的单体 a)，优选丙烯酸，在水溶液中，在交联剂和任选其它组分存在下，经自由基聚合转化为凝胶，随后将所得凝胶破碎、干燥、研磨和过筛至所要求粒度。这种溶液聚合可以以连续或间歇的方式进行。技术状况包括广泛的可能的变化，涉及浓度条件、温度、引发剂类型和用量。典型方法已叙述在出版物 US



4, 286, 082、DE 27 06 135 和 US 4, 076, 663 中，其内容引用于此作为参考。

反相悬浮和乳液聚合也可以用于制造本发明产物。按照这些方法，将单体 a) (优选丙烯酸) 的部分中和的水溶液，采用防护胶体和/或乳化剂，分散在疏水有机溶剂中，采用自由基引发剂引发聚合。交联剂或者溶解在单体溶液中并与其一起计量，或者单独并任选在聚合过程中加入。任选，水溶性聚合物 d) 作为接枝基底借助于单体溶液加入，或者通过直接置于油相中来加入。随后，以共沸方式除去混合物中的水，聚合物产物经过滤，并任选进行干燥。通过由聚合引入多官能交联剂可以进行交联，其中所述交联剂溶解在单体溶液中，和/或通过在聚合步骤期间使适宜交联剂与聚合物的官能基团进行反应进行交联。这些方法例如见述于 US 4,340,706、DE 37 13 601、DE 28 40 010 和 WO 96/05234 中，其内容引用于此作为参考。

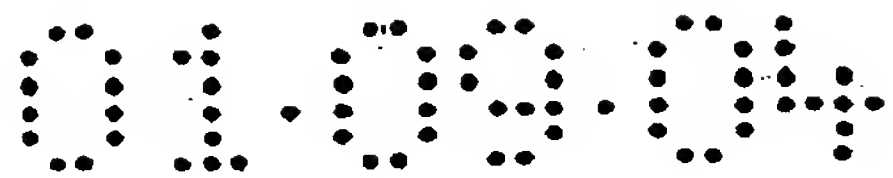
15 将聚合物凝胶在通常为 100~200℃ 温度下干燥至水含量为 0.5~25wt%，优选为 1~10wt%，更优选为 1~8wt%。

对本发明的吸收性聚合物产物的粒子形状没有特别的限制。聚合物产物可以为经反相悬浮聚合制得的珠状，或者为自干燥和研磨从溶液聚合来的凝胶体而形成的不规则形状的颗粒。粒度通常为  $3000\mu\text{m}$  以下，优选为  $20\sim 2000\mu\text{m}$ ，更优选为  $150\sim 850\mu\text{m}$ 。

20 本发明的二次交联组分以其水溶液的形式施加。适宜的溶剂是水  
和任选地可与水溶混的极性有机溶剂如丙酮、甲醇、乙醇或 2-丙醇  
或其混合物。对于溶剂组分，在本发明意义中的术语“水溶液”所指  
的是，除了水之外，还可以包括其它有机溶剂。每种二次交联剂组分  
在含水溶剂中的浓度可在宽范围内变化，其范围为 1~80wt%，优选 5~  
25 65wt%，更优选 10~40wt%。对于二次交联剂多元醇的和盐组分的优选  
溶剂是水，其用量为 0.5~10wt%，优选 0.75~5wt%，更优选 1.0~  
4wt%，相对于聚合物产物计。

30 如果多元醇和盐组分存在于水溶液中，两种组分的溶解量可能被盐析效应限制，并且必须与所述组成相适应。因为出于安全的原因，为避免爆炸，有机溶剂的量必须尽可能低，因此不能在任何化合物的浓度下，均得到水/有机溶剂/有机二次交联剂化合物/盐组分的稳定混合相。例如，优选的溶液含 1.5~3 重量份水、0.5~1 重量份多元醇





组分和 0.4~0.6 重量份无机盐。一般说，所用溶剂的总量为聚合物产物的 0.5~12wt%，优选为 1~7wt%，更优选 1~5wt%。

除了水和上述有机溶剂之外，也可以使用诸如无机或有机酸之类的其它增溶剂或者络合剂，以便减少加到聚合物产物上的液体量。

5 依据 e) 和 f) 两种组分的可溶性，在将溶液施加到聚合物产物上之前，将其加热至 20~100℃，优选 20~60℃。另外，如果保证两种组分在聚合物产物上的均匀分布，并且材料经后续的热处理，那末也可以分别同时计量多元醇溶液和盐组分溶液。优选将其中溶解了两种组分的一种单一溶液施加到聚合物产物。

10 二次交联剂溶液应当与聚合物粒子充分混合。施加二次交联剂溶液的适宜混合设备是，例如，Patterson-Kelley 混合器、DRAIS 湍流混合器、Lödige 混合器、Ruberg 混合器、螺杆式混合器、盘形混合器和流化床混合器，以及连续操作的垂直混合器，后者中采用旋转刀以高频率混合聚合物粉末（Schugi 混合器）。也能够在制造聚合物产物期间，在粒子加工步骤中对聚合物产物进行涂布。所以，反相悬浮聚合法是特别适合的。

20 二次交联剂溶液一旦与聚合物粒子混合，那末二次交联反应优选在 150℃~300℃，优选从 >150℃ 至 250℃，更优选 160℃~210℃ 下进行。对于每一种单一类型交联剂来说，仅采用几个试验就能很容易地确定另外进行加热的最佳时间长度，该时间受限于因热损坏而使超吸收剂的理想性能组合发生破坏的时刻。热处理可以在通常干燥器或烘箱中进行，作为例子可以提及：旋转管式干燥器、流化床干燥器、盘式干燥器、叶片式干燥器或红外干燥器。

25 本发明聚合物能按照熟知方法以连续或间歇方式进行工业规模生产。

30 本发明的聚合物产物可以使用在广泛的应用领域中。如果应用在衬垫、尿布和伤口敷料中，例如，它们具有快速吸收大量经血、尿或其它体液的性能。因为本发明的试剂即使在压力下也能保留所吸收的液体，而且能够在其溶胀状态在结构中分布额外的液体，所以特别优选以高于迄今所能够达到的含量使用它们，相对于亲水纤维材料如绒毛计。它们适于用作均匀超吸收剂层，在尿布结构中绒毛量为零，以此使特薄尿布的制造成为可能。另外，该聚合物适用于成年人卫生用



品（失禁用品）。

本发明的聚合物也应用于适于许多各种各样目的的吸收剂制品，例如，通过与纸、绒毛或合成纤维混合，或者将超吸收剂分散在纸、绒毛或非织造织物制的基质之间，或者加工成支撑材料形成纤网。另外，本发明聚合物被应用于所有含水液体必须被吸收的那些情况，例如，在电缆护套中、在食品包装中、在植物育种农业领域中，将其作为储水器，以及作为活性物质载体，其具有缓释至环境中的作用。

令人惊异的是，本发明的超吸收剂呈现出渗透性能的显著改善，即，在溶胀状态下液体传输性能的改善。所制得的聚合物产物，在保留值（TB）至少 27g/g 时，渗透性值（SFC）为高达  $70 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ ，在保留值（TB）至少 25g/g 时，优选该聚合物的 SFC 值为  $>70 \times 10^{-7}$  至  $\geq 150 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 。除了这些优良的 SFC 和保留值之外，本发明聚合物在压力下的液体吸收性测定值（AAP<sub>0.7</sub>）为至少 18g/g。

本发明产物能够在不使用毒性方面危险的物质的条件下进行生产，其具有杰出的性能组合，包括很高的 SFC 值、高保留值和高吸收值—在压力下。

正如能够从下述实施例看到的，本发明的二次交联适用于具有各种化学结构的种种聚合物产物。因此，不必在制造聚合物产物的先有步骤中为了得到至少稍增加的渗透性而求助于特定交联剂的组合、共聚单体或昂贵的二次处理步骤。

#### 测试方法

为了表征本发明的吸收性聚合物产物，测定了保留值（TB），在压力下的吸收性 AAP 和在溶胀状态的对 0.9% 盐的水溶液而言的渗透性（SFC）。

a) 按照茶袋法测定保留值，并计算出三次测定值的平均值。将约 200mg 聚合物产物封在茶袋中，在 0.9% NaCl 溶液中浸渍 30min。然后将茶袋用离心机（直径 23cm，1400rpm）进行离心 3min，再称重。没装吸水性聚合物的茶袋作为空白。

$$\text{保留值} = \frac{\text{最终重量} - \text{空白}}{\text{最初重量}} [\text{g/g}]$$

b) 在压力下的吸液性（按照 EP 0,339,461 进行 AAP 试验）  
按照在 EP 0,339,461 第 7 页中叙述的方法测定在压力（压力负荷



50g/cm<sup>2</sup>) 下的吸收性。将约 0.9g 超吸收剂称重加到有筛底的圆筒中。使用活塞使均匀分布的超吸收剂层承受负荷, 施加的压力为 50g/cm<sup>2</sup>。然后将预先称重的圆筒置于玻璃过滤板上, 该板位于装有 0.9% NaCl 溶液的盘中, 其液面精确地对应于过滤板的高度。在使圆筒装置吸收 0.9% NaCl 溶液 1 hr 之后, 再称重, 并按下式计算 AAP:

AAP = 最终重量(圆筒装置+超吸收剂)-初始重量(圆筒装置+浸泡的超吸收剂)/超吸收剂的初始重量

c) 溶胀状态渗透性 (按照 W0 95/22356 进行 SFC 试验)

10 将 0.9g 超吸收剂材料称重于具有筛底的圆筒中, 并仔细分布在筛表面上。使超吸收剂材料在压力为 20g/cm<sup>2</sup> 下于 JAYCO 合成尿 (组成: 2.0g 氯化钾、2.0g 硫酸钠、0.85g 磷酸二氢铵、0.15g 磷酸氢铵、0.19g 氯化钙、0.23g 氯化镁, 以无水盐的形式溶解在 1 L 蒸馏水中) 中溶胀 1hr。在测定超吸收剂的溶胀高度之后, 使 0.118M NaCl 溶液在恒定静压下自水平储液器经溶胀凝胶层流过。在测定期间, 溶胀凝胶层以特殊的筛式圆筒 (screen cylinder) 覆盖, 以此保证在对凝胶床结构的测定期间, 0.118M NaCl 溶液均匀分布在凝胶上以及条件恒定 (测定温度 20~25℃)。作用于溶胀超吸收剂的压力仍为 20g/cm<sup>2</sup>。采用计算机和标尺, 检测液体通过凝胶层的量随时间的变化, 在 10min 内每隔 20sec 检测一次。采用回归分析, 在 2-10 分钟范围内, 通过斜率外推和 t=0 时流速中心的确定, 推定经过溶胀凝胶层的流速 g/s。按下式计算 SFC 值 (K):

$$K = \frac{F_s(t=0) \times L_0}{r \times A \times \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \times L_0}{139506}$$

其中

	$F_s(t=0)$	流速 g/s
	$L_0$	凝胶层厚度 cm
25	$r$	NaCl 溶液密度 (1.003g/cm <sup>3</sup> )
	$A$	在测定圆筒中凝胶层上侧的面积 (28.27cm <sup>2</sup> )
	$\Delta P$	作用在凝胶层的静压 (4920 达因/cm <sup>2</sup> )
	$K$	SFC 值 [cm <sup>3</sup> · s · g <sup>-1</sup> ]

茶袋保留值和 SFC 值数据的形式上的加合说明, 与未经处理的超



吸收剂粉末或按众所周知方法进行表面二次交联的产物相比较, 本发明聚合物产物性能的组合急剧增加。对本发明的产物而言, 所述数据不是由这两种数值之一的高贡献而得到的(例如高 TB 保留值和低 SFC 值, 或者反之)。

## 5 实施例

在实施例和比较例中, 意欲进行表面二次交联的每种粉末均过筛至粒度为  $150\mu\text{m} \sim 850\mu\text{m}$ 。

### 实施例 1

10 聚丙烯酸(粉末 A)经下述制备方法得到, 其中, 在单体水溶液中丙烯酸含量为 26wt%, 其已中和至 70%, 采用相对于丙烯酸计 0.7wt% 的交联剂三烯丙胺和聚乙二醇二丙烯酸酯的混合物进行交联。然后聚合物产物进行干燥和研磨、过筛至粒度  $150 \sim 850\mu\text{m}$ , 将 100g 粉末 a) 与 1g 乙二醇、2.5g 水和 0.5g 的 14 水合硫酸铝的溶液剧烈搅拌混合, 然后在加热至  $175^\circ\text{C}$  的烘箱中加热 60min。

产物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [ $10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ ]	TB+SFC
粉末A	33.5			
实施例1	28.5	25	65	93.5

## 15 比较例 1~8

将 100g 聚合物粉末 A 或粉末 B-Favor<sup>®</sup> SXM 6860(参见比较例 13), 以下述规定的溶液涂布, 并充分混合, 然后干燥( $60^\circ\text{C}$ , 60min), 参见 EP 0, 233, 067。

20 溶液 A: 聚乙二醇 400 (8 份)、 $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (20 份) 和水 (72 份) 的溶液 25g。

溶液 B: 聚乙二醇 400 (8 份)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$  (20 份) 和水 (72 份) 的溶液 25g。

溶液 C: 1, 3-丁二醇 (8 份)、 $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (20 份) 和水 (72 份) 的溶液 25g。

25 溶液 D: 1, 3-丁二醇 (8 份)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$  (20 份) 和水 (72 份) 的溶液 25g。



比较例 (粉末)	溶液	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
1 (A)	A	26	15	1	27
2 (B)	A	27	19	10	37
3 (A)	B	26	14	7	33
4 (B)	B	27	19	13	40
5 (A)	C	26	15	7	33
6 (B)	C	27	17	15	42
7 (A)	D	26	15	8	34
8 (B)	D	26	18	20	46

### 比较例 9~12

将 100g 聚合物粉末 A 或粉末 B - Favor<sup>®</sup> SXM 6860 (参见比较例 13), 以下述规定的溶液涂布, 并充分混合, 然后进行干燥 (100℃, 90min); 参见 EP 0,233,067.

溶液 E: 1,3-丁二醇 (15 份)、AlCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O (31 份) 和水 (85 份) 的溶液 50g.

溶液 F: 1,3-丁二醇 (15 份)、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>×14H<sub>2</sub>O (31 份) 和水 (85 份) 的溶液 50g.

比较例 (粉末)	溶液	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
9 (A)	E	25	16	2	27
10 (B)	E	17	16	10	27
11 (A)	F	24	17	18	42
12 (B)	F	24	15	42	66

### 比较例 13

将 100g Favor<sup>®</sup> SXM 6860 (Stockhausen GmbH & Co 市售品, 经二次表面交联的聚丙烯酸酯) 与 2.5g 水和 0.5g 的 14 水合硫酸铝的溶液剧烈搅拌混合, 以后在加热至 180℃ 的烘箱中加热 30min.



产物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末B	31.5	25.5	5	36.5
比较例13	27	21.5	15	43

### 实施例 2

5 粉末状聚丙烯酸(粉末 C, 100g)(已用相对于丙烯酸计为 0.8wt% 的聚乙二醇二丙烯酸酯进行了交联, 以钠盐的形式中和至 70mol%) 在干燥和研磨之后, 过筛至 150~850 $\mu$ m, 与 1g 乙二醇、2.5g 水和 0.5g 的 18 水合硫酸铝的溶液剧烈搅拌混合, 随后在加热至 180℃ 的烘箱中加热 30min.

产物	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC
粉末C	32.5	10	0	32.5
实施例 2	28.5	23.0	50	78.5

10

### 实施例 3 和 4

将 100g 的以钠盐形式中和到 70mol% 的粉末状交联聚丙烯酸(粉末 D) 在干燥和研磨之后一次性过筛至 150~850 $\mu$ m, 并与下表规定组成的溶液剧烈搅拌混合, 然后按照下面所示的条件在烘箱中加热:

15



产物	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ <sup>---</sup> [g]	Glycol <sup>*</sup> [g]	H <sub>2</sub> O [g]	TB [g/g]	AAP <sub>0.7</sub> [g/g]	SFC [10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> ·s/g]	TB+SFC	T/t [°C/min]
粉末D		31	10	0	31			
实施例3	0.5	1*	3	26	22.5	95	121	180/30
比较例14		1*	3	26.5	24	42	68.5	180/30
比较例15		1*	3	30.5	10	0	30.5	149/60
实施例4	0.5	0.8**	3	26	23.5	83	109	185/40
比较例16		0.8**	3	26	24	53	79	185/40

· 乙二醇

~ 丙二醇

---  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

上述实施例说明，本发明的聚合物产物在其溶胀状态的渗透性能，以 SFC 值表征，具有显著改善。尽管渗透性能高，其它两个相关参数，即，茶袋保留值和在压力下吸液性（AAP<sub>0.7</sub>）均处于高水平。同时说明，通过采用多元醇和无机盐组分的组合进行处理，并且将所涂布的聚合物产物加热到至少 150℃，能够得到性能的适当组合，包括高保留性，良好的在压力下的吸液性和在溶胀状态的高渗透性。单独使用盐组分（比较例 13）或者在本发明的反应温度以下的反应温度进行交联（比较例 1~12 和 14），均不产生理想的性能组合。按照比较例制得的产物，根本无法得到可与按照本发明的产物相比的超吸收剂。此外，当采用大量水溶液或有机溶剂涂布聚合物产物时，在技术可行性方面出现严重问题（物料的大量聚集和大量的有机蒸气需要除去）。